

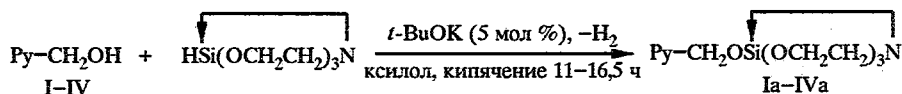
Э. Лукевиц, И. Шмуксте, И. Иовель, Л. Игнатович

1-(ПИРИДИЛМЕТОКСИ)СИЛАТРАНЫ

Ряд 1-(пиридилметокси)силатранов получен реакциями дегидроконденсации пиридинметанолов с 1-гидросилатраном, катализируемыми *трет*-бутилатом калия.

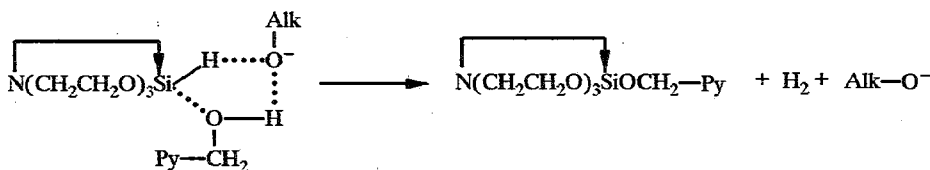
Силатраны являются уникальным классом соединений пятикоординационного кремния, который интенсивно изучается в последние три десятилетия (см. монографии и обзоры [1—9]). Учитывая высокую биологическую активность многих известных гетероциклических (в частности, фурил- и тиенил-) производных силатрана [10—12], представляется перспективным получение не известных ранее пиридилметоксипроизводных 1-силатрана. Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию названных соединений.

В литературе имеются сведения о синтезе 1-алкил(арил)оксисилатранов из 1-гидросилатрана, обладающего лабильной связью Si—H, реакциями с некоторыми алифатическими и ароматическими спиртами в присутствии оснований [13, 14]. Проведенные в настоящей работе исследования показали, что соответствующие 1-производные силатрана могут быть получены реакциями пиридинметанолов с 1-гидросилатраном при кипячении в ксилоле в присутствии сильного основания — *трет*-бутилата калия (NaOH, KOH и NaOEt не катализируют эти процессы).



I, Ia, II, IIa, III, IIIa Py = 2, 3, 4-пиридил соответственно; IV, IVa Py = 6-метил-2-пиридил

Предполагается [2], что механизм катализуемых основаниями реакций спиртов с гидросилатраном может быть основан на образовании промежуточного активного комплекса с шестью электронами в поле пяти атомов. В случае реакций пиридинметанолов в присутствии алколюлятов процесс описывается следующей схемой:



Путем кипячения в ксилоле смеси 1-гидросилатрана и пиридинметанола I—IV (10% избыток спирта) в присутствии 5 мол % *трет*-бутилата калия в течение 11...16,5 ч получены соответствующие продукты дегидроконденсации Ia—IVa, для идентификации которых использовали методы элементного анализа, ПМР и масс-спектрометрии. В спектрах ПМР всех синтезированных силатранов наблюдается сдвиг сигнала Py—CH₂O в слабое поле по сравнению с соответствующими пиридинметанолами, обусловленный образованием связи атома кислорода указанной группы с кремнием силатранильной группы (см. табл. 2). В масс-спектрах силатранов Ia—IVa

присутствуют пики соответствующих молекулярных ионов, а максимальную интенсивность имеет пик иона $[N(CH_2CH_2O)_3Si]^+$.

Таблица 1

Характеристики синтеза силатранов Ia—IVa

Исходное соединение	Время реакции, ч	Продукт	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %*			T _{пл.} , °C	Выход, %
				C	H	N		
I	16,5	Ia	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₄ Si	49,61	6,44	9,50	161...163	56
				51,04	6,42	9,92		
II	15	IIa	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₄ Si	50,38	6,76	9,54	120...122	44
				51,04	6,42	9,92		
III	11	IIIa	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₄ Si	49,83	6,65	9,67	157...160	48
				51,04	6,42	9,92		
IV	16	IVa	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O ₄ Si	52,03	6,97	9,22	130...134	25
				52,68	6,80	9,45		

* Вещества гигроскопичны.

Таблица 2

Спектры ПМР силатранов Ia—IVa

Соединение	Химический сдвиг, м. д.							
	N(CH ₂) ₃ , τ	(CH ₂ O) ₃ , τ	Ru — CH ₂ O, с (исходный спирт)	пиридиновое кольцо, м				
	J = 6 Гц			H-2	H-6	H-4	H-3	H-5
Ia	2,89	3,87	4,91 (4,75)	—	8,44	7,61	6,93...7,22	
IIa	2,89	3,84	4,78 (4,71)	8,51	8,33	7,71	—	7,13
IIIa	2,88	3,91	4,80 (4,73)	8,44		—	7,33	
IVa*	2,87	3,87	4,89 (4,71)	—	—	6,71	6,71...7,56	

* Сигнал группы CH₃: 2,49 м. д., с.

Таблица 3

Масс-спектры силатранов Ia—IVa

Соединение	m/z (отн. %)
Ia	282 (26, M ⁺), 252 (40), 251 (36), 198 (10), 175 (13), 174 (100, N(CH ₂ CH ₂ O) ₃ Si ⁺), 170 (23), 160 (18), 152 (11), 130 (11), 92 (12), 40 (13)
IIa	282 (27, M ⁺), 251 (8), 175 (15), 174 (100, N(CH ₂ CH ₂ O) ₃ Si ⁺), 160 (10), 130 (8), 92 (11)
IIIa	282 (29, M ⁺), 251 (5), 239 (11), 175 (14), 174 (100, N(CH ₂ CH ₂ O) ₃ Si ⁺), 160 (11), 152 (10), 132 (10), 130 (8), 92 (8)
IVa	296 (14, M ⁺), 266 (40), 265 (39), 184 (35), 174 (100, N(CH ₂ CH ₂ O) ₃ Si ⁺), 160 (25), 40 (70)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР зарегистрированы на спектрометре Bruker WH-90/DS в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры получены на приборе MS-50 (70 эВ) и хромато-масс-спектрометре HP-6890 GC/MS, оборудованном капиллярной колонкой HP-5 MS (30,0 м × 250 мкм × 0,25 мкм), при программировании температуры от 70 до 260 °С (10 С/мин). Реакционные смеси анализировали на хроматографе Chrom-4, снабженном пламенно-ионизационным детектором и стеклянной колонкой (1,2 м × 3 мм), заполненной фазой 5% OV-17 на хромосорбе W-AW (60...80 меш), температура колонки 120...250 °С, газ-носитель азот (60 мл/мин).

Ксилол ($T_{\text{кип}}$ 136...144 °С) перед использованием перегоняли над LiAlH_4 . 1-Гидросилатран синтезировали из боратрана по методу [15]. Пиридинметанола и *трет*-бутилата калия получены от фирм Fluka и Aldrich.

Общая методика синтеза 1-(пиридилметокси)силатранов Ia—IVa. В стеклянный реактор, снабженный магнитной мешалкой, пробоотборником и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой помещают 40 мл сухого ксилола, 0,350 г (2 ммоль) 1-гидросилатрана, 2,2 ммоль пиридинметанола I—IV и 11 мг (0,1 ммоль) *трет*-бутилата калия и кипятят, периодически отбирая пробы микрошприцем и анализируя их методом ГЖХ. По окончании реакции ксилол отгоняют на ротационном вакуумном испарителе, к остатку добавляют 40 мл сухого хлороформа, смесь фильтруют, добавляют гексан до помутнения раствора и оставляют в холодильнике на 5...6 ч. Выпавший осадок отфильтровывают и анализируют (табл. 1—3).

Авторы благодарны Латвийскому совету по науке за финансирование работы (гранты № 707, 723) и выражают признательность Ю. Попелису, А. Гаухману и С. Гринберге за спектральный анализ образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Voronkov M. G. // Pure Appl. Chem. — 1966. — Vol. 13. — P. 35.
2. Воронков М. Г., Дьяков В. М. Силатраны. — Новосибирск: Наука, 1978. — 208 с.
3. Voronkov M. G., Dyakov V. M., Kirpichenko S. V. // J. Organomet. Chem. — 1982. — Vol. 233. — P. 1.
4. Кремнийорганические производные аминспиртов / Под ред. Лукевица Э. — Рига: Зинатне, 1987. — 230 с.
5. Лукевиц Э., Пудова О., Стуркович Р. Молекулярная структура кремнийорганических соединений. — Рига: Зинатне, 1988. — 295 с.
6. Corriu R. J. P. // J. Organomet. Chem. — 1990. — Vol. 400. — P. 81.
7. Hencsei P. // Struct. Chem. — 1991. — Vol. 2. — P. 21.
8. Chui C., Corriu R. J. P., Reye S., Young J. C. // Chem. Rev. — 1993. — Vol. 93. — P. 1371.
9. Лукевиц Э., Пудова О. // ХГС. — 1996. — № 11/12. — С. 1605.
10. Voronkov M. G., Zelchan G., Lukevics E. Silizium und Leben. — Berlin: Akademie-Verlag, 1975. — 370 S.
11. Voronkov M. G. // Top. Curr. Chem. — 1979. — Vol. 84. — P. 77.
12. Lukevics E., Ignatovich L. // Appl. Organomet. Chem. — 1992. — Vol. 6. — P. 113.
13. Воронков М. Г., Зелчан Г. И. // ХГС. — 1969. — № 1. — С. 43.
14. Воронков М. Г., Зелчан Г. И., Цыбуля Г. Ф., Уртане И. П. // ХГС. — 1975. — № 6. — С. 756.
15. Зелчан Г. И., Воронков М. Г. // ХГС. — 1967. — № 2. — С. 371.